

Japan Patent (JP)

Patent Number : JP-63-241055.
Publication date : 1988/10/06
Title of Invention : Chlorinated Polymer Composition
Inventors : Tsujimoto, Hideo and Wachi, Toshio
Applicant : Sakai Chemical Industry Co., Ltd.
5-1 Ebisujima-cho, Sakai-city, Osaka, Japan

Claims

1. Title of the invention

Chlorinated Polymer Composition

2. Claims

Chlorinated polymer composition which contains at least one or more than two kinds of the chemical compounds consisting of pentaerythritol tetra (thioglycolate), pentaerythritol tetra (3-mercaptopropionate), and dipentaerythritol hexa (3-mercaptopropionate).

3. Description

(1) Field of the invention

The present invention relates to a chlorinated polymer composition. In particular, this invention relates to a chlorinated polymer composition which improves the thermal stability and the transparency of the composition without containing a metal, and it is desirable to be used for the chlorinated polymer composition which is related to the electronic material.

(2) Background of the invention (Prior Art)

Chlorinated polymer compositions often cause pyrolysis mainly due to the de-hydrogen-chloride during thermoforming process. Therefore, chlorinated polymer compositions have some disadvantages such as the deterioration of the mechanical properties and the color tone of the processed product. In order to avoid those disadvantages, it is necessary to add a kind or some kinds of thermal stabilizers to prevent the deterioration in the processing.

So far, various compounds have been used as the stabilizers. However, metal-free compounds usually have insufficient effect as the stabilizers. As a matter of fact, it is not suitable with a metal compound in some cases such as, for example, the packing container of the electronic materials, the cases, the equipments, because water and acid cleaning is necessary before use of those products and a metal might elute in such cases.

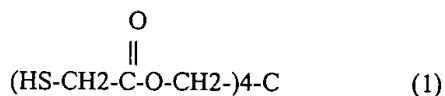
Therefore, alkylphenol compounds, organic phosphorus compounds, and epoxy compounds, etc. have been used as metal-free stabilizers, but the stabilizing effect (mainly the effect of the thermal stability) was insufficient.

(3) Purpose of the invention.

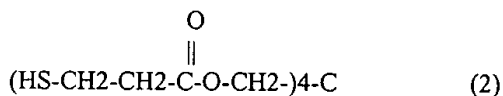
The inventors have carried out several examinations in view of the present situation. The present invention seeks to provide the chlorinated polymer composition having excellent thermal stability and transparency as a metal-free stabilizer

(4) Constitution of the invention

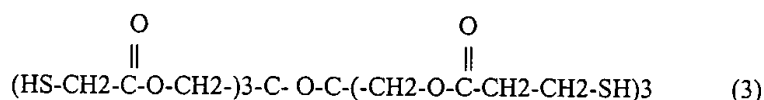
The present invention is a chlorinated polymer composition which contains at least one or more than two kinds of the chemical compounds as described bellow.



A pentaerythritol tetra (thioglycolate) is abbreviated to PTTG from here.



A pentaerythritol tetra (3-mercaptopropionate) is abbreviated to PTMP from here.



A dipentaerythritol hexa (3-mercaptopropionate) is abbreviated to DHMP from here.

100 pts. wt chlorinated polymer is blended with 0.01-10 pts. wt. of the above compound, and it is desirable with 0.1-5 pts wt. compound. Optionally, it is allowed to add other meta-free stabilizer, an antioxidant, an ultraviolet absorber, etc. if necessary. Here a chlorinated polymer is given such as a vinyl chloride polymer, a chlorinated vinyl chloride polymer, an ethylenated vinyl chloride polymer, or a copolymer thereof with other polymers.

The present invention will be explained in more detail by the following examples.

Examples 1 - 8.

The compositions shown in Table-1 were blended for 5 minutes by using a 8-inch roll at 170 degree Celsius, and sample sheets were obtained with the thickness of 0.3mm. In order to evaluate the thermal stability, those sample sheets were put in the gear oven at 180 degree Celsius, and measured the time to become discolored in auburn. In addition, the other sample sheets with the thickness of 2mm were obtained at 170 degree Celsius for 5 minutes by using the press with the pressure of 50kg/cm². The primary color and the transparency of those samples were evaluated.

Comparative examples 1 - 5.

As shown in Table-1, the examples of the present invention were compared with the compounds contained an organic compound or a metal without PTTG, PTMP, and DHMP in the same way as stated above.

Table -1.

| | Examples | | | | | | | | Comparative examples | | | | |
|---|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------------------|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Vinyl chloride polymer | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Vinyl chloride- vinyl acetate- copolymer | | | | | | | 100 | 100 | | | | | |
| Epoxy- soy bean oil | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | | | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Epoxy resin | | | | | | 1 | | | | | | | |
| Stearic acid | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| PTTG | 3 | | | 2 | | | 0.5 | | | | | | |
| PTMP | | 2.5 | | | 2 | | 1.5 | 1.5 | | | | | |
| DHMP | | | 2 | | | 2 | | 0.5 | | | | | |
| Trishydroxyethyl isocyanate | | | | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | 0.2 | | | | 2 | |
| 1,4-Butanediol bis -minocrotonate | | | | | | | | | 2 | | 2 | | |
| pentaerythritol | | | | | | | | | | 2 | 1 | | |
| Calcium-zinc stabilizer | | | | | | | | | | | | | 2 |
| Time to discolor in argon at 180C | 70 | 65 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 70 | 30 | 20 | 40 | 30 | 40 |
| Primary color | CL | CL | CL | CL | CL | CL | CL | CL | LY | LB | SY | LD | SY |
| Transparency | T | T | T | T | T | T | T | T | T | MW | W | T | T |

<SYMBOLS>

CL : colorless

LY : light yellow.

LB : light brown.

SY : slight yellow.

LD : light dark brown.

T : transparency.

MW : milk white

W : white

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-241055

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)10月6日

C 08 L 27/04

C 08 K 5/36

5/37

KHN

KHP

6845-4J

6845-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 塩素含有樹脂組成物

⑮ 特 願 昭62-75212

⑯ 出 願 昭62(1987)3月28日

⑰ 発 明 者 辻 本 英 雄 大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内
⑱ 発 明 者 和 知 都 司 雄 大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内
⑲ 出 願 人 堺化学工業株式会社 大阪府堺市戎島町5丁1番地

明 細 書

1. 発明の名称

塩素含有樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

ヘンタエリスリトールテトラ(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラ(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサ(3-メルカプトプロピオネート)から選ばれた1種または2種以上を含有する塩素含有樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(1)産業上の利用分野

本発明は塩素含有樹脂組成物に関する。

さらに詳しくは金属を含有せずに優れた熱安定性、透明性を発揮し、好ましくは電子材料関係に用途を有する塩素含有樹脂組成物に関する。

(2)従来技術

塩素含有樹脂は、加熱成型加工を行なう際に、主として脱塩化水素に起因する熱分解を起しやすく、このために加工製品の機械的性質の劣化、色調の悪化を生じ、著しい不利益をまねく。かかる不利益をさけるために、一種または数種の熱安定剤を該樹脂に添加し、加工工程における劣化を抑制する必要がある。

従来かかる目的で各種の化合物が使用されてきた。しかし、通常は金属を含有する化合物が存在しないと十分な効果が得られなかったもので、ある種の用途(例えば電子材料部品の梱包容器、ケース、設備等)に使用する場合、使用前に水洗、酸洗を行なう場合があり、かかる場合に金属化合物を含んだ樹脂の場合、金属が溶出することがあり、不適であった。

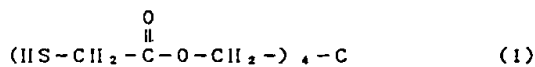
従って、金属を含有しない安定剤として、アルキルフェノール化合物、有機リン化合物、エポキシ化合物、等が使用されていたが、安定効果(主として熱安定効果)は不十分であった。

(3) 発明の目的

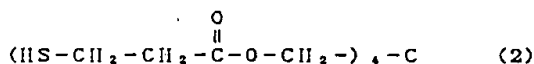
本発明者等は、かかる現状に鑑み種々検討を重ね、金属を含まない化合物で優れた安定効果（主として熱安定効果）、透明性を発揮する塩素含有樹脂組成物を見いだすことを目的とした。

(4) 発明の構成

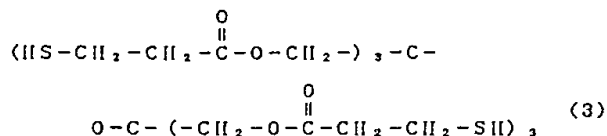
本発明は下記式(1)～(3)の化合物の1種あるいは、2種以上を含有する塩素含有樹脂組成物である。



ペンタエリスリトールテトラ（チオグリコレート）
以下PTTGと略す。



ペンタエリスリトールテトラ（3-メルカプトプロピオネート）以下PTMPと略す。



ジペンタエリスリトールヘキサ（3-メルカプトプロピオネート）以下DHMPと略す。

上記化合物の添加量は塩素含有樹脂100重量部に対して0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部である。必要に応じて従来から使用されている金属を含まない安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を適宜含有させることは差し支えない。塩素含有樹脂としては塩化ビニル樹脂、塩素化塩化ビニル樹脂、エチレン化塩化ビニル樹脂、それらと他の樹脂との共重合体等が挙げられる。以下に実施例により具体的に説明する。

実施例 1～8

表-1の配合を、170℃の8インチロールで5分間連続し厚さ0.3mmのシート作成し、このシートを供試料とし180℃のギアオープンで赤褐色に変色する時間を測定し、熱安定性を評価した。また、170℃のプレス機で50kg/cm²加圧下5分間プレスを行い、厚さ2mmのシートを作成し初期着色と透明性を評価した。

比較例 1～5

実施例と同様に表-1の配合で本発明に使用するPTTG、PTMP、DHMP以外の有機化合物、金属を含む化合物を使用し、実施例と比較した。

表 - 1

| | 実 施 例 | | | | | | | | 比 較 例 | | | | |
|------------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 塩化ビニル樹脂 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 塩化ビニル酢酸ビニル コポリマー | | | | | | | 100 | 100 | | | | | |
| エポキシ化大豆油 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | | | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| エポキシ樹脂 | | | | | | 1 | | | | | | | |
| ステアリン酸 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| PTTG | 3 | | | 2 | | | 0.5 | | | | | | |
| PTMP | | 2.5 | | | 2 | | 1.5 | 1.5 | | | | | |
| DIIMP | | | 2 | | | 2 | | 0.5 | | | | | |
| トリスヒドロキシエチル イソシアヌレート | | | | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | 0.2 | | | | 2 | |
| 1,4-ブタンジオールビス β-アミノクロトネート | | | | | | | | | 2 | | 2 | | |
| ペンタエリスリトール | | | | | | | | | | 2 | 1 | | |
| バリウム-亜鉛系安定剤 | | | | | | | | | | | | | 2 |
| 180℃ギアオープン 赤褐色に着色する時間(分) | 70 | 65 | 80 | 60 | 60 | 60 | 80 | 70 | 30 | 20 | 40 | 30 | 40 |
| 初期着色 | 無色 | 褐色 | 無色 | 褐色 | 無色 | 無色 | 無色 | 無色 | 淡黄色 | 深茶色 | 微黄色 | 淡褐色 | 微黄色 |
| 透明性 | 透明 | 透明 | 透明 | 透明 | 透明 | 透明 | 透明 | 透明 | 透明 | 乳白濁 | 白濁 | 透明 | 透明 |